

**PAT-NO:** JP02001213666A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2001213666 A  
**TITLE:** MATERIAL FOR MAKING ELECTRONIC PART BY SINTERING  
**PUBN-DATE:** August 7, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
IZUTSU, YASUHISA	N/A
HOSHINO, KAZUTOMO	N/A
KUNISAKI, TOSHIYA	N/A
UCHIDA, TOMIHIRO	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MITSUI MINING & SMELTING CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP2000020382  
**APPL-DATE:** January 28, 2000

**INT-CL (IPC):** C04B035/48 , C04B035/64 , C04B041/87

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a material for making an electronic part by sintering capable of preventing for an exfoliation of a zirconia layer covered on the surface of a substrate, a usual material for making an electron part, and low strength of zirconia layer. The material for making the electronic part by sintering is produced economically.

**SOLUTION:** The material for making the electronic part by sintering is bound by a coarse zirconia powder of which the average particle diameter is 30-500  $\mu\text{m}$ , a fine zirconia powder of which the average particle diameter is 1-10  $\mu\text{m}$  and a partial melting binder which consists of more than two kinds of metal oxides. When the coarse zirconia powder is sintered each other or the coarse zirconia powder and the fine zirconia powder are sintered with a partial melting binder which consists of yttrium oxide and aluminum oxide, the high efficient material for making the electronic part by sintering is produced. And then the binding strength and the adherence of zirconia layers are much improved.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO

JP2001213666

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Mean diameters 30-500 Charge of electronic-parts baking material characterized by covering the zirconia layer which joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and formed the coarse-grain zirconia of mum, and the particle zirconia of 0.1-10 micrometers of mean diameters on a base material.

[Claim 2] The charge of electronic-parts baking material according to claim 1 to which liquation binding material changes from one or more kinds chosen from an oxidization yttrium, a calcium oxide, magnesium oxide, and a strontium oxide of metallic oxides and aluminum oxides.

[Claim 3] The charge of electronic-parts baking material according to claim 1 or 2 whose weight ratio to the coarse-grain zirconia + particle zirconia + liquation binding material of liquation binding material the weight ratio of a coarse-grain zirconia, and a particle zirconia and liquation binding material is 80:20 to 20:80, and is 25 or less % of the weight 3 % of the weight or more.

[Claim 4] Mean diameters 30-500 Charge of electronic-parts baking material characterized by covering the zirconia layer which joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and formed the coarse-grain zirconia of mum on a base material.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to charges of electronic-parts baking material, such as the setter and shelf board which are used in case electronic parts, such as a dielectric, a multilayer capacitor, a ceramic condenser, a piezoelectric device, and a thermistor, are calcinated, and a sagger.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is required that the engine performance required as a charge of electronic-parts baking material should not react besides thermal resistance or a

mechanical strength with the ceramic electronic parts to calcinate. When electronic-parts work pieces, such as a dielectric, contact the fixture for baking and react, it welds or there are troubles, like a property fall arises by presentation fluctuation of a work piece. Usually, as a base material of these charges of electronic-parts baking material, an alumina system ingredient, an alumina-mullite system ingredient, an alumina-magnesia system spinel ingredient, an alumina-mullite-cordierite system ingredient, or the ingredient by these combination is used.

[0003] Moreover, in order to prevent a reaction with a work piece, the approach of covering a zirconia (a zirconium dioxide and  $ZrO_2$ ) is adopted as the surface layer. Although a zirconia has little reactivity with a base material, since the difference of a coefficient of thermal expansion with a base material is large, under the operating environment which a repeat heat cycle produces, the problem of a crack arising or exfoliating is in coating of a fixture. Furthermore, as for a zirconia, the phase change from a monoclinic system to \*\*\*\*\* happens about -1100 degree C. Consequently, there is a trouble that the coating layer of a zirconia tends to \*\*\*\* by change of the coefficient of thermal expansion accompanying the phase transformation by the repeat heat cycle. When using \*\*\*\* fully stabilized zirconia, it is a trouble that powdering accompanying a phase transformation arises.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There are the applying method, a spray method, etc. as an approach of forming a zirconia layer (or zirconia film) in the base material front face of the charge of electronic-parts baking material. In this case, if the zirconia layer which consists of a particle with a very small particle size is covered, in the operating environment to which the load of the repeat heat cycle is carried out to the charge of electronic-parts baking material, the difference of the coefficient of thermal expansion between a base material and a zirconia layer cannot be eased or absorbed, but a zirconia layer may exfoliate from a base material. Moreover, when forming a zirconia layer using coarse grain with a comparatively coarse particle, it acts in the direction which the eburation of the zirconia film does not happen, and many pores are formed, and eases a differential thermal expansion with a base material. However, it may be bad, membranous sintering nature may also fall, and the zirconia film, a base material, and adhesion may cause exfoliation. Therefore, this invention aims at offering the charge of electronic-parts baking material containing the zirconia layer which has the resistance over a repeat heat cycle and produces neither exfoliation nor powdering substantially.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is mean diameters 30-500. It is the charge of electronic-parts baking material characterized by covering the zirconia layer which joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and formed the coarse-grain zirconia of mum, and the particle zirconia of 0.1-10 micrometers of mean diameters on a base material, and even if it does not use a particle zirconia, the charge of electronic-parts baking material which has the predetermined engine performance can be offered.

[0006] This invention is explained to a detail below. For this invention, a mean diameter is 30-500. In case the charge of electronic-parts baking material is constituted using the

coarse-grain zirconia of mum at least, the fault of a coarse-grain zirconia, i.e., exfoliation and the fall of sintering nature, is prevented by using particle-like liquation binding material. Since the eburnation of a zirconia layer will not fully advance but many pores will be formed if a coarse-grain zirconia is used, a differential thermal expansion with a base material is eased or absorbed. Furthermore, by using particle-like liquation binding material, "exfoliation prevention by reduction of the difference in the coefficient of thermal expansion between a base material and a zirconia layer" and "improvement in the adhesion of a base material and a zirconia layer" which this liquation binding material raises the adhesion between a zirconia layer and a base material, and could not coexist conventionally are attained.

[0007] Moreover, in the desirable mode of this invention, a mean diameter is 30-500. The coarse-grain zirconia of mum and the particle zirconia whose mean diameter is 0.1-10 micrometers are used, these are combined with the above-mentioned liquation binding material, and a zirconia layer is formed. In this mode, the reinforcement as a zirconia layer improves by use of a particle zirconia, and "exfoliation prevention by reduction of the difference in the coefficient of thermal expansion between a base material and a zirconia layer" and "improvement in the adhesion of a base material and a zirconia layer" can be attained on it.

[0008] The charge of electronic-parts baking material of this invention uses a zirconia as a principal component, and a mean diameter is 30-500 as above-mentioned. The coarse-grain zirconia of mum may be used as an indispensable component, and the particle zirconia whose mean diameter is 0.1-10 micrometers may be included. For a coarse-grain zirconia, the stress relaxation effectiveness according that mean particle diameter is less than 30 micrometers to a differential thermal expansion with a base material is small, and it becomes easy to produce exfoliation, and the mean particle diameter of a coarse-grain zirconia is 500. If mum is exceeded, sintering nature will fall. The mean diameter of a particle zirconia is 0.1. The effectiveness of a particle-size difference with a coarse-grain zirconia being too large in it being under mum, and raising the adhesion of a coarse-grain zirconia and a base material becomes small, and if 10 micrometers is exceeded, a coarse-grain zirconia will be approached and the effectiveness of particle zirconia addition will become small.

[0009] When using a coarse-grain zirconia and a particle zirconia, sintering nature may get worse except this range, or it can be desirable that it is 80:20 to 20:80, and it cannot ease, or that weight ratio cannot absorb a differential thermal expansion, but may produce exfoliation. When using only a coarse-grain zirconia, it is desirable to maintain liquation binding material in the presentation range same as a particle zirconia and a similar size range.

[0010] As for a coarse-grain zirconia, it is desirable to use non-fully stabilized zirconia, partially stabilized zirconia and fully stabilized zirconia, or such mixture in consideration of reactivity with electronic parts. Stabilization or partial stabilization can be attained by adding yttrium oxide (yttria and  $Y_2O_3$ ), a calcium oxide (calcia,  $CaO$ ), magnesium oxide (a magnesia,  $MgO$ ), etc. to a zirconia. A zirconia "can stabilize" \*\*\*\*\* and the cubic which are a parent phase under a room temperature by making liquation binding material (stabilizing agent), such as yttria and a magnesia, dissolve to a zirconia, although it is monoclinic system and the phase transformation of monoclinic-system  $\rightarrow$  (- 1170 degrees C)  $\rightarrow$  tetragonal-system  $\rightarrow$  (- 2370 degrees C)  $\rightarrow$  cubic system happens with a

temperature rise at a room temperature. Although the volume change by the phase transformation of monoclinic-system -> \*\*\*\*\* arises in non-fully stabilized zirconia, a phase transformation will not happen in the fully stabilized zirconia by which liquation binding material dissolved.

[0011] One or more kinds of liquation binding material to add is things which are chosen from yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ), a calcium oxide (CaO), magnesium oxide (MgO), and a strontium oxide (strontia, SrO) and which change including two or more kinds of metallic oxides and aluminum oxides (aluminum  $2O_3$ ) preferably. These metallic oxides other than an aluminum oxide have the function to react with the zirconia particle of a non-fully-stabilized-zirconia front face through the liquid phase at the time of baking, and to stabilize a part of zirconia. Moreover, an aluminum oxide makes good matching with a base material and a zirconia layer. As for the rate of liquation binding material to the whole quantity of a zirconia and liquation binding material, it is desirable that it is about 3 - 25 % of the weight. If the addition effectiveness tends to become it inadequate that an addition is less than 3 % of the weight and 25 % of the weight is exceeded, liquation binding material will permeate a base material, or there is a possibility that the liquation binding material itself may form a melting layer, and it may reduce adhesion independently in addition to a zirconia layer.

[0012] The liquation binding material which has these metallic oxides combines coarse-grain zirconias or a coarse-grain zirconia, and a particle zirconia at the time of baking, and raises the reinforcement of a zirconia layer. As for the viewpoint of zirconia sintering to this liquation binding material, it is desirable to use an about 10-micrometer particle from submicron one. Thus, the liquation binding material used by this invention By including the aluminum oxide which are  $Y_2O_3$  which is a zirconia stabilization compound, and the compound which is chosen from CaO, MgO, and SrO, and which raises matching with two or more kinds of metallic oxides, and a base material preferably

\*\* Combine a coarse-grain zirconia and/or a particle zirconia, and improve reinforcement, And the thing for which self combines a coarse-grain zirconia firmly as a detailed binding material in constituting a zirconia layer only from a coarse-grain zirconia, \*\* Even when you use sheep fully stabilized zirconia, stabilize this a part of zirconia [ at least ], Therefore, even if it uses advantageous non-fully stabilized zirconia economically, adhesion with that effectiveness almost equivalent to the case where fully stabilized zirconia is used is acquired, and \*\* base material is raised, and three kinds of effectiveness of controlling exfoliation and powdering of a zirconia layer is done so.

[0013] What is necessary is just to perform formation of a zirconia layer (zirconia film) on a base material front face according to conventional methods, such as an approach of pyrolyzing the approach by spreading and the pyrolysis of a zirconium compound solution, the law which carries out the spray of the zirconia powder, and a base material after being immersed in a zirconium compound solution, and changing said compound into a zirconia. An alumina system ingredient, an alumina-mullite system ingredient, an alumina-magnesia system spinel ingredient, an alumina-mullite-cordierite system ingredient, or the ingredient by these combination is used as usual by the base material to be used as above-mentioned. As for the burning temperature for the zirconia stratification, it is desirable to calcinate at temperature higher than the temperature which actually calcinates electronic parts, and to make it the charge of electronic-parts baking material of this invention not deteriorate at the time of use. Therefore, since the usual

electronic-parts burning temperature is 1200-1400 degrees C, as for zirconia layer burning temperature, it is desirable to consider as about 1300-1600 degrees C.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Although the example about manufacture of the charge of electronic-parts baking material of this invention is indicated, this example does not limit this invention.

[0015] As example 1 base material, the silica component used the alumina-mullite base material to about 10 % of the weight. A mean diameter is about 100 as a coarse-grain zirconia. The oxide mixture which consists of yttria (20-mol %), an alumina (22-mol %), and calcia (58-mol %) considering the zirconia which the mean diameter is not making stabilize the zirconia stabilized by the yttria which is mum by about 5 micrometers as a particle zirconia as a liquation binding material was prepared at 80 % of the weight, 10 % of the weight, and 10% of the weight of a rate, respectively.

[0016] These were mixed to homogeneity with the ball mill, the polyvinyl alcohol which is water and a binder was added, and it considered as the slurry. The spray coat of this slurry was carried out to said base material front face. The thickness of the obtained zirconia layer is about 100. It was mum. The zirconia layer which held this base material that carried out the spray coat at 1400-1600 degrees C for 2 hours, and calcinated it after desiccation by 100 \*\* was produced, and it considered as the charge of electronic-parts baking material. It is 150 when the number of heat cycles until it carries out rapid heating of this charge of electronic-parts baking material from 500 \*\* to 1300 degrees C over 3 hours, it repeats the heat cycle which subsequently quenches from 1300 degrees C to 500 \*\* over 3 hours and exfoliation and powdering arise was investigated, in order to investigate the resistance over exfoliation and powdering of this charge of electronic-parts baking material of a zirconia layer. Even if passed through the cycle, neither exfoliation nor powdering was produced. These results were shown in Table 1.

[0017] The condition of the stabilizing treatment of an example 2 - 13 coarse-grain zirconia, and a particle zirconia and weight %, weight [ of binding material ] %, and mol % of the configuration metallic oxide were fluctuated as shown in Table 1, and the charge of electronic-parts baking material was produced on the same conditions as an example 1. Subsequently, the heat cycle was repeated on the conditions same about each of examples 2-13 as an example 1, and the number of heat cycles until exfoliation and powdering arise was investigated. Those results were as being shown in Table 1. Moreover, the crystal structure of the zirconia layer of the charge of electronic-parts baking material obtained in the examples 7-10 was observed with the X-ray diffraction method. It turned out that the peak acquired from \*\*\*\*\* of a zirconia or a cubic is observed by the X diffraction peak, and the non-stabilized zirconia (monoclinic system) is stabilized partially.

[0018]

[Table 1]

実施例	粗粒、微粒の種類及び重量%、結合材の重量%			結合材のモル%					剥離、粉化が観察された熱サイクル数
	粗粒	微粒	結合材	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SrO	MgO	
1	Y安定化 80	未安定化 10	10	20	22	58	—	—	150回 以上
2	Y安定化 50	未安定化 47	3	—	52	43	—	5	150回 以上
3	Y安定化 20	Y安定化 55	25	18	21	61	—	—	150回 以上
4	Y部分安定化 70	未安定化 20	10	—	25	30	45	—	150回 以上
5	C安定化 70	未安定化 20	10	23	23	54	—	—	98回
6	M安定化 50	未安定化 40	10	—	30	—	65	5	125回
7	未安定化 70	未安定化 20	10	23	23	54	—	—	150回 以上
8	未安定化 70	未安定化 10	20	22	26	—	52	—	101回
9	未安定化 50	未安定化 30	10	70	28	—	—	2	150回 以上
10	未安定化 80	0	20	18	21	61	—	—	120回
11	未安定化 50	C部分安定化 35	15	—	25	30	45	—	122回
12	未安定化 70	Y安定化 25	5	20	22	58	—	—	119回
13	未安定化 50	M部分安定化 35	15	—	52	43	—	5	105回

Y: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C: CaO, M: MgO

[0019] Except having not added example of comparison 1 liquation binding material, but having replaced the part with the yttria stabilization coarse-grain zirconia, the charge of electronic-parts baking material was produced on the same conditions as an example 1, and the heat cycle was repeated on the same conditions as an example 1, and when the number of heat cycles until exfoliation and powdering arise was investigated, exfoliation of a zirconia layer was observed in the place which repeated the heat cycle 10 times as shown in Table 2.

[0020]

[Table 2]

比較例	粗粒、微粒の種類及び重量%、結合材の重量%			結合材のモル%					剝離、粉化が観察された熱サイクル数
	粗粒	微粒	結合材	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SrO	MgO	
1	Y安定化 90	未安定化 10	0	—	—	—	—	—	10回で剝離
2	未安定化 90	未安定化 10	0	—	—	—	—	—	1回で剝離
3	未安定化 60	未安定化 10	30	18	21	61	—	—	17回で剝離
4	未安定化 10	Y安定化 60	30	—	70	28	—	2	31回で剝離
5	未安定化 50	未安定化 10	40	—	25	30	45	—	膜が溶融
6	未安定化 50	0	50	23	23	54	—	—	膜が溶融

[0021] The condition of the stabilizing treatment of the example 2 of a comparison - 6 coarse-grain zirconia, and a particle zirconia and weight %, weight [ of binding material ] %, and mol % of the configuration metallic oxide were fluctuated as shown in Table 2, and the charge of electronic-parts baking material was produced on the same conditions as the example 1 of a comparison. Subsequently, the heat cycle was repeated on the conditions same about each of the examples 2-6 of a comparison as the example 1 of a comparison, and the number of heat cycles until exfoliation and powdering arise was investigated. It is as being shown in Table 2, and in the examples 2-4 of a comparison, to the zirconia layer having exfoliated in 1 time, 17 times, and 31 times of heat cycles, respectively, before a zirconia layer exfoliates, by the examples 5 and 6 of a comparison, the zirconia layer (zirconia film) itself has fused those results.

[0022] By adding liquation binding material from said example and the example of a comparison shows that the resistance over the heat cycle of the charge of electronic-parts baking material improves sharply. When the case where it is desirable that it is 3 - 25 % of the weight, and it is 0 % of the weight, and 30 % of the weight were exceeded to the whole quantity of a zirconia and this liquation binding material, the zirconia layer exfoliated or fused the addition of liquation binding material by about 30 or less times of heat cycles, and it was found out that resistance is inadequate.

[0023]

[Effect of the Invention] This invention is mean diameters 30-500. It is the charge of electronic-parts baking material (claim 1) characterized by covering the zirconia layer which joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and formed the coarse-grain zirconia of mum, and the particle zirconia of 0.1-10 micrometers of mean diameters on a base material. at this charge of electronic-parts baking material, with the liquation binding material which adds the zirconia layer formed on a base material, \*\* coarse-grain zirconia and/or a particle zirconia are combined, and reinforcement is improved -- making -- \*\* -- even when using cheap non-fully stabilized zirconia, a part of this zirconia [ at least ] stabilizes, effectiveness almost equivalent to the case of expensive fully stabilized zirconia acquires, and adhesion with \*\* base material raises and effectiveness [ say / controlling exfoliation and powdering of a zirconia layer ] is acquired. Therefore, reinforcement is enough,



economical manufacture is possible, and the charge of electronic-parts baking material in which the adhesion with a base material was moreover excellent can be offered.

[0024] The thing for which the liquation binding material which can be used by this invention is chosen from an oxidization yttrium, a calcium oxide, magnesium oxide, and a strontium oxide and which consist of two or more kinds of metallic oxides and aluminum oxides preferably one or more kinds is desirable (claim 2), and metallic oxides other than an aluminum oxide stabilize a part of zirconia, and an aluminum oxide makes good matching with a base material and a zirconia layer, and offers the charge of electronic-parts baking material of high performance.

[0025] The weight ratio between a coarse-grain zirconia and (particle zirconia + liquation binding material) is 80:20 to 20:80, and when the weight ratio to the coarse-grain zirconia + particle zirconia + liquation binding material of liquation binding material is 25 or less % of the weight 3 % of the weight or more, the engine performance of the charge of electronic-parts baking material becomes the highest.

[0026] The zirconia layer of the charge of electronic-parts baking material of this invention may be formed only by the coarse-grain zirconia (claim 4), and can operate liquation binding material on a par with a particle zirconia in this case.

---

#### CORRECTION OR AMENDMENT

---

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section partition] The 1st partition of the 3rd section

[Publication date] March 27, Heisei 14 (2002. 3.27)

[Publication No.] JP,2001-213666,A (P2001-213666A)

[Date of Publication] August 7, Heisei 13 (2001. 8.7)

[Annual volume number] Open patent official report 13-2137

[Application number] Application for patent 2000-20382 (P2000-20382)

[The 7th edition of International Patent Classification]

C04B 35/48

35/64

41/87

[FI]

C04B 35/48

41/87 R

35/64 J

[Procedure revision]

[Filing Date] November 6, Heisei 13 (2001. 11.6)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] The charge of electronic-parts baking material characterized by covering the zirconia layer which joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and formed the coarse-grain zirconia of 30-500 micrometers of mean diameters, and the particle zirconia of 0.1-10 micrometers of mean diameters on a base material.

[Claim 2] The charge of electronic-parts baking material according to claim 1 to which liquation binding material changes from one or more kinds chosen from an oxidization yttrium, a calcium oxide, magnesium oxide, and a strontium oxide of metallic oxides and aluminum oxides.

[Claim 3] The charge of electronic-parts baking material according to claim 1 or 2 whose weight ratio to the coarse-grain zirconia + particle zirconia + liquation binding material of liquation binding material the weight ratio of a coarse-grain zirconia, and a particle zirconia and liquation binding material is 80:20 to 20:80, and is 25 or less % of the weight 3 % of the weight or more.

[Claim 4] The charge of electronic-parts baking material characterized by covering the zirconia layer which joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and formed the coarse-grain zirconia of 30-500 micrometers of mean diameters on a base material.

[Claim 5] The charge of electronic-parts baking material characterized by having joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and forming the coarse-grain zirconia of 30-500 micrometers of mean diameters, and the particle zirconia of 0.1-10 micrometers of mean diameters.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0026

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0026] The zirconia layer of the charge of electronic-parts baking material of this invention may be formed only by the coarse-grain zirconia (claim 4), and can operate liquation binding material on a par with a particle zirconia in this case. Moreover, this invention is a charge of electronic-parts baking material characterized by having joined together with the liquation binding material which consists of two or more kinds of metallic oxides, and forming the coarse-grain zirconia of 30-500 micrometers of mean diameters, and the particle zirconia of 0.1-10 micrometers of mean diameters (claim 5). In this mode, the reinforcement as a zirconia layer improves by use of a particle zirconia.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-213666

(P2001-213666A)

(43)公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 4 B 35/48		C 0 4 B 35/48	4 G 0 3 1
35/64		41/87	R
41/87		35/64	J

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-20382(P2000-20382)

(22)出願日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 井筒 靖久

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業

株式会社総合研究所内

(72)発明者 星野 和友

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業

株式会社総合研究所内

(74)代理人 100086726

弁理士 森 浩之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子部品焼成用材料

(57)【要約】

【課題】 基材表面にジルコニア層を被覆して成る従来の電子部品焼成用材料のジルコニア層の剥離やジルコニア層の強度不足を解消し経済的に製造できる前記電子部品焼成用材料を提供する。

【解決手段】 平均粒径30~500  $\mu$ mの粗粒ジルコニアと平均粒径0.1~10  $\mu$ mの微粒ジルコニアを、2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融結合材により結合した電子部品焼成用材料。粗粒ジルコニア同士又は粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアを酸化イットリウムや酸化アルミニウムから成る部分溶融結合材を用いて焼成すると、ジルコニア層の結合強度や基材との密着性を上昇させて、高性能の電子部品焼成用材料が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆したことを特徴とする電子部品焼成用材料。

【請求項2】 部分溶融結合材が、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び酸化ストロンチウムから選択される1種類以上の金属酸化物と酸化アルミニウムとから成る請求項1に記載の電子部品焼成用材料。

【請求項3】 粗粒ジルコニアと、微粒ジルコニア及び部分溶融結合材との重量比が80：20から20：80であり、部分溶融結合材の、粗粒ジルコニア+微粒ジルコニア+部分溶融結合材に対する重量比が3重量%以上25重量%以下である請求項1又は2に記載の電子部品焼成用材料。

【請求項4】 平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアを、2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆したことを特徴とする電子部品焼成用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスタ等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品焼成用材料として必要な性能は耐熱性や機械的強度の他に、焼成するセラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点がある。通常はこれらの電子部品焼成用材料の基材として、アルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コーゼライト系材料、又はこれらの組合せによる材料が使用される。

【0003】又ワークとの反応を防止するために、表面層にジルコニア（酸化ジルコニウム、 $\text{ZrO}_2$ ）を被覆する方法が採用されている。ジルコニアは基材との反応性は少ないが、基材との熱膨張係数の差が大きいので、繰返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具のコーティングに亀裂が生じたり剥離したりするといった問題がある。更にジルコニアは～1100℃近傍で単斜晶から正方晶への相変化が起こる。その結果、繰返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化によりジルコニアのコーティング層が剥離しやすいという問題点がある。又未安定化ジルコニアを使用する場合には、相変態に伴う粉化が生ずることが問題点である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】電子部品焼成用材料の基材表面にジルコニア層（又はジルコニア膜）を形成する方法として、塗布法やスプレー法等がある。この場合、極めて粒径の小さい微粒子から成るジルコニア層を被覆すると、繰返し熱サイクルが電子部品焼成用材料に対して負荷される使用環境では、基材とジルコニア層間の熱膨張係数の差を緩和又は吸収できず、ジルコニア層が基材から剥離する場合がある。又比較的粒子の粗い粗粒を用いてジルコニア層を形成する場合は、ジルコニア膜の緻密化が起こらず、又気孔が多く形成されて基材との熱膨張差を緩和する方向に作用する。しかしジルコニア膜と基材と密着性が悪く、膜の焼結性も低下して剥離の原因となることがある。従って本発明は、繰返し熱サイクルに対する耐性を有し剥離や粉化を実質的に生ずることのないジルコニア層を含む電子部品焼成用材料を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆したことを特徴とする電子部品焼成用材料であり、微粒ジルコニアを使用しなくても所定の性能を有する電子部品焼成用材料が提供できる。

【0006】以下本発明を詳細に説明する。本発明は、平均粒径が30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアを少なくとも使用して電子部品焼成用材料を構成する際に微粒子状の部分溶融結合材を使用することにより粗粒ジルコニアの欠点、つまり剥離や焼結性の低下を防止する。粗粒ジルコニアを使用するとジルコニア層の緻密化が十分に進行せず気孔が多く形成されるため、基材との熱膨張差が緩和又は吸収される。更に微粒子状の部分溶融結合材を使用することにより、該部分溶融結合材がジルコニア層と基材との間の密着性を向上させて従来は並立しえなかった「基材とジルコニア層間の熱膨張率の差異の減少による剥離防止」と「基材とジルコニア層の密着性の向上」を達成している。

【0007】又本発明の好ましい態様では、平均粒径が30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径が0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアとを使用し、これらを前述の部分溶融結合材により結合してジルコニア層を形成する。この態様では、微粒ジルコニアの使用によりジルコニア層としての強度が向上し、その上で、「基材とジルコニア層間の熱膨張率の差異の減少による剥離防止」と「基材とジルコニア層の密着性の向上」を達成できる。

【0008】本発明の電子部品焼成用材料はジルコニアを主成分とし、前述の通り平均粒径が30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアを必須成分とし、平均粒径が0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを含んでいても良い。粗粒ジルコニア

は平均粒径が $30\mu\text{m}$ 未満であると、基材との熱膨張差による応力緩和効果が小さく、剥離を生じやすくなり、又粗粒ジルコニアの平均粒径が $500\mu\text{m}$ を越えると焼結性が低下する。微粒ジルコニアの平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、粗粒ジルコニアとの粒径差が大き過ぎて粗粒ジルコニアと基材の密着性を向上させるという効果が小さくなり、又 $10\mu\text{m}$ を越えると粗粒ジルコニアに近づいて微粒ジルコニア添加の効果が小さくなる。

【0009】粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアを使用する場合にその重量比は80:20から20:80であることが望ましく、この範囲以外では焼結性が悪化したり、熱膨張差を緩和又は吸収できず剥離を生ずることがある。粗粒ジルコニアのみを使用する場合には部分溶融結合材を微粒ジルコニアと類似する粒径範囲として同様の組成範囲に維持することが望ましい。

【0010】粗粒ジルコニアは電子部品との反応性を考慮して、未安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア、あるいはこれらの混合物を使用することが望ましい。安定化又は部分安定化は酸化イットリウム（イットリア、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）、酸化カルシウム（カルシア、 $\text{CaO}$ ）や酸化マグネシウム（マグネシア、 $\text{MgO}$ ）等をジルコニアに添加することにより達成できる。ジルコニアは室温では単斜晶系であり、温度上昇とともに、単斜晶系→（ $\sim 1170^\circ\text{C}$ ）→正方晶系→（ $\sim 2370^\circ\text{C}$ ）→立方晶系の相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分溶融結合材（安定化剤）を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。未安定化ジルコニアでは単斜晶系→正方晶の相変態による体積変化が生ずるが、部分溶融結合材が固溶した安定化ジルコニアでは相変態が起らなくなる。

【0011】添加する部分溶融結合材は、酸化イットリウム（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）、酸化カルシウム（ $\text{CaO}$ ）、酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）及び酸化ストロンチウム（ストロンチア、 $\text{SrO}$ ）から選択される1種類以上、好ましくは2種類以上の金属酸化物と酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）を含んで成るものである。酸化アルミニウム以外のこれらの金属酸化物は、焼成時に液相を介して未安定化ジルコニア表面のジルコニア粒子と反応してジルコニアの一部を安定化させる機能を有する。又酸化アルミニウムは基材とジルコニア層とのマッチングを良好にする。ジルコニアと部分溶融結合材の全量に対する部分溶融結合材の割合は3～25重量%程度であることが望ましい。添加量が3重量%未満であると添加効果が不十分になりやすく、又25重量%を越えると部分溶融結合材が基材に浸透したり、部分溶融結合材自体が独立してジルコニア層以外に溶融層を形成して密着性を低下させる恐れがある。

【0012】これらの金属酸化物を有する部分溶融結合材は、焼成時に粗粒ジルコニア同士又は粗粒ジルコニア

と微粒ジルコニアとを結合してジルコニア層の強度を向上させる。ジルコニア焼結の観点から該部分溶融結合材はサブミクロンから $10\mu\text{m}$ 程度の微粒子を使用することが望ましい。このように本発明で使用する部分溶融結合材は、ジルコニア安定化化合物である $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 及び $\text{SrO}$ から選択される好ましくは2種類以上の金属酸化物と基材とのマッチングを向上させる化合物である酸化アルミニウムを含むことにより、①粗粒ジルコニア及び/又は微粒ジルコニアを結合して強度を向上すること、そして粗粒ジルコニアのみでジルコニア層を構成する場合には自身が微細な結合材として粗粒ジルコニアを強固に結合すること、②未安定化ジルコニアを使用する場合でも該ジルコニアの少なくとも一部を安定化すること、従って経済的に有利な未安定化ジルコニアを使用しても安定化ジルコニアを使用する場合とほぼ同等な効果が得られること、及び③基材との密着性を向上させてジルコニア層の剥離や粉化を抑制するという、3種類の効果を奏する。

【0013】基材表面へのジルコニア層（ジルコニア膜）の形成は、ジルコニウム化合物溶液の塗布及び熱分解による方法、ジルコニア粉末をスプレーする法、基材をジルコニウム化合物溶液に浸漬した後、熱分解して前記化合物をジルコニアに変換する方法等の従来法に従って行えば良い。使用する基材は従来と同様で良く、例えば前述の通りアルミナ系材料、アルミナームライト系材料、アルミナーマグネシア系スピネル材料、アルミナームライトーコーゼライト系材料、又はこれらの組合せによる材料が使用される。ジルコニア層形成のための焼成温度は実際に電子部品を焼成する温度より高い温度で焼成して本発明の電子部品焼成用材料が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。従って通常の電子部品焼成温度は $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ であるので、ジルコニア層焼成温度は $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度とすることが好ましい。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の電子部品焼成用材料の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【0015】実施例1

基材として、シリカ成分が約10重量%までのアルミナームライト基材を使用した。粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 $100\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 $5\mu\text{m}$ で安定化させていないジルコニアを、部分溶融結合材としてイットリア（20モル%）、アルミナ（22モル%）及びカルシア（58モル%）から成る酸化物混合物を、それぞれ80重量%、10重量%及び10重量%の割合で準備した。

【0016】これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記基材表面にスプレーコートした。得られたジルコニア層の厚さは約 $100\mu\text{m}$ であつ

た。このスプレーコートした基材を100℃で乾燥後、1400～1600℃で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用材料とした。この電子部品焼成用材料のジルコニア層の剥離及び粉化に対する耐性を調べるため、該電子部品焼成用材料を、3時間掛けて500℃から1300℃へ急熱し、次いで3時間掛けて1300℃から500℃へ急冷する熱サイクルを繰り返し、剥離及び粉化が生ずるまでの熱サイクル数を調べたところ、150サイクルを経ても剥離や粉化は生じなかった。これらの結果を表1に示した。

#### 【0017】実施例2～13

粗粒ジルコニア、微粒ジルコニアの安定化処理の状態及び重量%、結合材の重量%及びその構成金属酸化物のモ\*

実施例	粗粒、微粒の種類及び重量%、結合材の重量%			結合材のモル%					剥離、粉化が観察された熱サイクル数
	粗粒	微粒	結合材	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SrO	MgO	
1	Y安定化 80	未安定化 10	10	20	22	58	—	—	150回以上
2	Y安定化 50	未安定化 47	3	—	62	43	—	5	150回以上
3	Y安定化 20	Y安定化 55	25	18	21	81	—	—	150回以上
4	Y部分安定化 70	未安定化 20	10	—	25	30	45	—	150回以上
5	C安定化 70	未安定化 20	10	23	23	54	—	—	98回
6	M安定化 50	未安定化 40	10	—	30	—	65	5	125回
7	未安定化 70	未安定化 20	10	23	23	54	—	—	150回以上
8	未安定化 70	未安定化 10	20	22	26	—	52	—	101回
9	未安定化 50	未安定化 30	10	70	28	—	—	2	150回以上
10	未安定化 80	0	20	18	21	61	—	—	120回
11	未安定化 50	C部分安定化 55	15	—	25	30	45	—	122回
12	未安定化 70	Y安定化 25	5	20	22	58	—	—	119回
13	未安定化 50	M部分安定化 55	15	—	52	43	—	5	105回

Y:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C:CaO M:MgO

\*ル%を表1に示すように変動させて、実施例1と同様の条件で電子部品焼成用材料を作製した。次いで実施例2～13のそれぞれについて実施例1と同様の条件で熱サイクルを繰り返し、剥離及び粉化が生ずるまでの熱サイクル数を調べた。それらの結果は表1に示す通りであった。又実施例7～10で得られた電子部品焼成用材料のジルコニア層の結晶構造をX線回折法により観察した。X線回折ピークにはジルコニアの正方晶又は立方晶から得られるピークが観察され、未安定ジルコニア(単斜晶)が部分的に安定化されていることが分かった。

#### 【0018】

#### 【表1】

#### 【0019】比較例1

部分熔融結合材を添加せずその分をイットリア安定化粗粒ジルコニアに代えたこと以外は実施例1と同様の条件で電子部品焼成用材料を作製し、かつ実施例1と同様の条件で熱サイクルを繰り返し、剥離及び粉化が生ずるま\*

※での熱サイクル数を調べたところ、表2に示す通り熱サイクルを10回繰り返したところでジルコニア層の剥離が観察された。

#### 【0020】

#### 【表2】

比較例	粗粒、微粒の種類及び重量%、結合材の重量%			結合材のモル%					剥離、粉化が観察された熱サイクル数
	粗粒	微粒	結合材	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SrO	MgO	
1	Y安定化 90	未安定化 10	0	—	—	—	—	—	10回で剥離
2	未安定化 90	未安定化 10	0	—	—	—	—	—	1回で剥離
3	未安定化 80	未安定化 10	30	18	21	61	—	—	17回で剥離
4	未安定化 10	Y安定化 60	30	—	70	28	—	2	31回で剥離
5	未安定化 50	未安定化 10	40	—	25	30	45	—	膜が溶融
6	未安定化 50	0	50	23	23	54	—	—	膜が溶融

## 【0021】比較例2～6

粗粒ジルコニア、微粒ジルコニアの安定化処理の状態及び重量%、結合材の重量%及びその構成金属酸化物のモル%を表2に示すように変動させて、比較例1と同様の条件で電子部品焼成用材料を作製した。次いで比較例2～6のそれぞれについて比較例1と同様の条件で熱サイクルを繰り返し、剥離及び粉化が生ずるまでの熱サイクル数を調べた。それらの結果は表2に示す通りであり、比較例2～4ではそれぞれ1回、17回及び31回の熱サイクルでジルコニア層が剥離したのに対し、比較例5及び6ではジルコニア層が剥離する前にジルコニア層（ジルコニア膜）自体が溶融してしまった。

【0022】前記実施例及び比較例から部分溶融結合材を添加することにより、電子部品焼成用材料の熱サイクルに対する耐性が大幅に向上することが分かる。部分溶融結合材の添加量はジルコニアと該部分溶融結合材の全量に対して3～25重量%であることが望ましく、0重量%の場合や30重量%を超える場合には、約30回以下の熱サイクルでジルコニア層が剥離し又は溶融して、耐性が不十分であることが見出された。

## 【0023】

【発明の効果】本発明は、平均粒径30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆したことを特徴とする電子部品焼成用材料（請求項1）である。この電子部品焼成用材料では基材上に形成されるジ\*

\*ルコニア層を、添加する部分溶融結合材により、①粗粒ジルコニア及び／又は微粒ジルコニアを結合して強度を向上させ、②安価な未安定化ジルコニアを使用する場合でも該ジルコニアの少なくとも一部を安定化し、高価な安定化ジルコニアの場合とはほぼ同等な効果を得、及び③基材との密着性を向上させてジルコニア層の剥離や粉化を抑制するという、効果が得られる。従って強度が十分で、経済的な製造が可能で、しかも基材との密着性が優れた電子部品焼成用材料が提供できる。

【0024】本発明で利用できる部分溶融結合材は、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び酸化ストロンチウムから選択される1種類以上好ましくは2種類以上の金属酸化物と酸化アルミニウムとから成ることが望ましく（請求項2）、酸化アルミニウム以外の金属酸化物は、ジルコニアの一部を安定化し、酸化アルミニウムは基材とジルコニア層とのマッチングを良好にして、高性能の電子部品焼成用材料を提供する。

【0025】粗粒ジルコニアと（微粒ジルコニア+部分溶融結合材）の間の重量比が80：20から20：80であり、部分溶融結合材の粗粒ジルコニア+微粒ジルコニア+部分溶融結合材に対する重量比が3重量%以上25重量%以下であるときに電子部品焼成用材料の性能は最高になる。

【0026】本発明の電子部品焼成用材料のジルコニア層は粗粒ジルコニアのみで形成しても良く（請求項4）、この場合には部分溶融結合材を微粒ジルコニアと同等に機能させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 国崎 敏哉  
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

(72)発明者 内田 富大  
福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属鉱業株式会社TKR事業部技術開発部内  
Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA08 AA12  
AA29 BA25 BA26 GA03